

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077496

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

C11B 9/02
A23F 3/42
A23F 5/48
// A23L 1/221

(21)Application number : 08-251025

(71)Applicant : T HASEGAWA CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1996

(72)Inventor : SHIRAISHI SATORU
YAMASHITA KAZUYUKI
HASUDA ICHIRO
SAGA TSUTOMU

(54) PREPARATION OF FRAGRANT CONCENTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To separate a natural fragrant component from an aqueous solution containing the fragrant component and concentrate it, not only advantageously from commercial viewpoint, but also with high selectivity, by subjecting an aqueous solution containing a natural fragrant component to a treatment with a porous polymer resin, and contact-treating the resin having the fragrant component adsorbed thereon with a high pressure carbon dioxide gas.

SOLUTION: An aqueous solution containing a natural fragrant component is treated with a porous polymer resin to thereby allow to adsorb the fragrance component, and then the resin having the fragrant component adsorbed thereon is contact-treated with a high pressure carbon dioxide gas, to thereby extract and separate the fragrant component, so that a fragrant concentrate is prepared. As such an aqueous solution, there can be mentioned a material of natural source, a sap and an extract of a material of natural source and a diluted solution thereof, a distillate of a material of natural source, an aqueous solution containing a natural fragrant component obtained by a membrane separation method such as ultrafiltration or reverse osmosis, and the like. In this method of preparing a fragrant concentrate, it is preferred that the pressure and the temperature of carbon dioxide are increased in a stepwise fashion, and a fragrant fraction is extracted and separated on each step.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3586343

[Date of registration] 13.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 7 7 4 9 6

(43) 公開日 平成10年(1998)3月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 B	9/02		C 1 1 B	9/02
A 2 3 F	3/42		A 2 3 F	3/42
	5/48			5/48
// A 2 3 L	1/221		A 2 3 L	1/221
				C
				B
審査請求 未請求 請求項の数 2			F D	(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-251025	(71) 出願人	000214537 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
(22) 出願日	平成8年(1996)9月2日	(72) 発明者	白石 悟 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	山下 和之 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	蓮田 一郎 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小林 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 香気濃縮物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 天然香気成分の加水分解、脱水などの不都合な副反応等により生ずる天然物中に存在する香気成分の変化を伴うことなしに、且つまた天然香気成分の優れた且つ好ましい香気バランスを保ったまま、天然香気成分含有水性溶液から該香気成分を工業的に有利に且つ選択的に分離濃縮する香気濃縮物製造が求められている。

【解決手段】 天然香気成分含有水性溶液を多孔性重合樹脂で処理して該天然香気成分を吸着せしめ、次いで該吸着樹脂を高圧二酸化炭素と接触処理して該香気成分を抽出・分離せしめることを特徴とする、香気濃縮物の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然香気成分含有水性溶液を多孔性重合樹脂で処理して該天然香気成分を吸着せしめ、次いで該吸着樹脂を高圧二酸化炭素と接触処理して該香気成分を抽出・分離せしめることを特徴とする、香気濃縮物の製造法。

【請求項 2】 二酸化炭素の圧力を段階的に上昇させ、段階ごとに香気成分を抽出・分離せしめる請求項 1 記載の香気濃縮物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天然香気成分の加水分解、脱水などの不都合な副反応により生ずる天然物中に存在する香気成分の変化を伴うことなしに、且つまた天然香気成分の優れた且つ好ましい香気バランスを保ったまま、天然香気成分含有水性溶液から該香気成分を工業的に有利に且つ選択的に分離濃縮できる香気濃縮物の製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、天然香気成分含有水性溶液を多孔性重合樹脂で処理して該天然香気成分を吸着せしめ、次いで該吸着樹脂を高圧二酸化炭素と接触処理して該香気成分を抽出・分離せしめることを特徴とする、香気濃縮物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、動植物性原料などの固形原料より有効成分を抽出・分離する方法として、水又は水溶性溶媒あるいは油溶性溶媒による抽出法、水蒸気蒸留、液体または亜臨界または超臨界状態の流体による抽出法、活性炭や吸着樹脂などによる吸着法など種々の抽出・分離方法が利用されている。それら抽出・分離方法のうち、吸着法に関しては、例えば、多孔性重合樹脂を用いて果汁等から天然香気成分を吸着させ、次いでエタノール等の親水性溶剤で溶出して天然香料を製造する方法（特公昭 48-34234 号公報）、天然香気成分含有水性液を多孔性重合樹脂または化学結合型シリカゲルで処理して香気成分を吸着せしめ、次いで液体のトリグリセリドで香気成分を溶出せしめる油溶性フレーバーの製法（特公平 4-40398 号公報）、あるいは、極性吸着剤（シリカゲル、酸化アルミニウム等）を用いて精油中の香気成分を吸着させ、しかる後に超臨界二酸化炭素を用いて香気成分を溶出する、精油からテルペン類を除去する方法（特開平 2-180997 号公報）などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、多孔性重合樹脂または化学結合型シリカゲルを用いる方法（特公昭 48-34234 号公報、特公平 4-40398 号公報）では、使用した溶媒の回収時における香気成分の損失、或いは高沸点の溶媒を用いた場合は、溶媒の回収は不能であり、高濃度の香気成分を得ることができず、そのまま使用しなければならないなどの制約がある。一

方、シリカゲル、酸化アルミニウムの如き固体吸着剤及び超臨界二酸化炭素を用いる方法（特開平 2-180997 号公報）は、精油からテルペンを除去し、次いで精油を抽出するには優れた方法であるが、天然香気成分を含有する水性溶液から香気成分を取得する方法には全く適用することはできない。すなわち、上記で使用されている固体吸着剤は、天然香気成分を含有する水性溶液の吸着には用いることができず、水を含有しない精油のみにしか使用できない制約がある。

10 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、これら欠点を改善すべく鋭意研究を行なってきた。その結果、天然香気成分含有水性溶液を多孔性重合樹脂で処理して該天然香気成分を吸着せしめ、次いで該吸着樹脂を高圧二酸化炭素と接触処理して該香気成分を抽出・分離せしめることにより、従来から行われている、シリカゲルなどの極性吸着剤を用いた後有機溶媒で香気成分を抽出・分離させる方法では到底得られない、変質等の劣化もなく、天然香気成分として優れた香気濃縮物が得られ、飲食品類はもとより香粧品類や医薬品類等広い分野に利用可能な香気濃縮物を製造する方法を見出し本発明を完成した。従って、本発明の目的は、天然香気成分含有水性溶液から香気成分を分解や変質させることなく、より天然に近い香気成分として優れた香気濃縮物を製造する方法を提供するにある。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における天然香気成分を含有する水性液（約 10 重量%までの水混和性有機溶媒を含有して良い）としては、天然源動植物材料、天然源動植物材料の搾汁、抽出液、それらの希釈物、天然源動植物材料の蒸留物、逆浸透圧や限外濾過法などの膜分離法による天然香気成分含有水性液（約 10%までの水混和性有機溶媒を含有して良い）などが例示できる。このような天然源動植物材料としては、例えば果実、野菜、コーヒ、茶葉、香辛料、生薬、畜肉魚介類、乳製品、それらの混合物などが例示される。

【0006】本発明においては、上記したような天然源材料もしくは該材料から導かれた天然香気成分を含有する水性溶液と、多孔性重合樹脂を接触させる。このような天然香気成分を含有する水性溶液は、約 10 重量%までの水混和性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、プロピレングリコール、グリセリン及びこれらの二種以上の混合物の如き水混和性有機溶媒を含有していても良い。更に該水性溶液は所望により、濾過や遠心分離などの適宜な固・液分離手段により不溶性物質を分離除去することもできる。

【0007】本発明で用いる多孔性重合樹脂それ自体は知られており、例えばスチレンとジビニルベンゼンの共重合体、エチルビニルベンゼンとジビニルベンゼン共重

合体、2, 6ジフェニル-9-フェニルオキサイドの重合体、及びメタアクリル酸とジオールの重縮合ポリマーなどが例示される。このような多孔性重合樹脂の好ましい例としては、その表面積が例えば約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは約 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、及び細孔分布が好ましくは約 10 \AA ～約 500 \AA である多孔性重合樹脂を例示できる。この条件に該当する多孔性重合樹脂としては、例えばHP樹脂（三菱化学社製）、SP樹脂（三菱化学社製）、XAD-4（ローム・ハス社製）などがあり、市場で容易に入手することができる。また、メタアクリル酸エステル系樹脂も例えばXAD-7およびXAD-8（ローム・ハス社製）などの商品として入手することができる。

【0008】更に本発明において、上記に例示したような多孔性重合樹脂に吸着せしめた天然香気成分を抽出・分離せしめるのに利用できる高圧二酸化炭素としては、圧力 75 kg/cm^2 以下、温度 31°C 以下の液体二酸化炭素、及び圧力 75 kg/cm^2 以上、温度 31°C 以下の亜臨界二酸化炭素、更に、圧力 75 kg/cm^2 以上、温度 31°C 以上の超臨界二酸化炭素の利用が可能である。また、二酸化炭素の圧力及び温度を段階的に上昇させ、段階ごとに香気成分を抽出・分離するのが好ましい。例えば、三段階に分けて抽出・分離する場合の初期抽出時の高圧二酸化炭素としては、例えば、温度約 $10\sim30^\circ\text{C}$ 、圧力約 $50\sim75\text{ kg/cm}^2$ の液体二酸化炭素であり、中期抽出時の高圧二酸化炭素としては、例えば、温度約 $20\sim40^\circ\text{C}$ 、圧力約 $80\sim180\text{ kg/cm}^2$ の亜臨界または超臨界二酸化炭素であり、また、後期抽出時の高圧二酸化炭素としては、例えば、温度約 $40\sim60^\circ\text{C}$ 、圧力 $190\sim300\text{ kg/cm}^2$ の超臨界二酸化炭素が例示される。例えば、上述のようにして初期、中期、後期で得られた抽出香気成分は、それぞれ香気バランスが異なるので、天然香気成分を再現する場合は、その全部を混合すれば良く、また、新しいタイプの天然香気を調製したい場合は、各抽出香気成分を適宜に混合すれば良く、その使用目的に応じてその混合割合を適宜に変えることにより、新しいタイプの天然香気を調製することが可能であり、広い利用分野において有利に使用することができる。

【0009】本発明方法の好ましい一実施態様によれば、例えば、前記に例示したような天然の動植物材料の搾汁液、抽出液、蒸留液などの天然香気成分含有水性溶液（約 10 重量％までの水混和性有機溶媒を含有して良い）を多孔性重合樹脂を充填したカラム中を流下させて、該樹脂に天然香気成分を吸着させ、次いで好ましくは、窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスを通じて水切りを行った後、高圧二酸化炭素抽出槽に該樹脂を移して、上記した如き高圧二酸化炭素で三段階に分けて香気成分を抽出・分離せしめる。抽出終了時の分離槽には、三段階でそれぞれ抽出された香気成分を得ることができ

る。

【0010】本発明により採取された香気濃縮物は、元の天然源材料中に含有された天然香気成分の優れた且つ好ましい香気バランスを良く保っており、且つ該天然材料の示す香気の数倍～数万倍の強い香気を示し、飲料、洋菓子類、醗酵乳、冷菓類、ベーカリー製品、乳製品、スナック類、調味料、たばこ、香粧品、保健衛生乃至医薬品、飼料など広汎な用途に有利に利用することができる。

10 【0011】

【実施例】以下、実施例により、本発明方法の数態様について更に詳しく説明する。

【0012】実施例1

焙煎したコーヒー豆（モカシダモ）粉碎物 1000 g に水蒸気を通してコーヒーアロマを含有した水溶液 1000 g を得た。このコーヒーアロマ含有水溶液を多孔性重合樹脂HP-20（三菱化学製） 20 ml を充填したカラムに、 $SV=20$ の流量で通過させ、香気成分を樹脂に吸着させた。通液終了後 100 ml の水で樹脂を洗浄し、さらに窒素ガスを通じて水切りをおこなった。次いでカラムからこのコーヒーアロマ吸着樹脂を取り出して高圧二酸化炭素抽出槽に移し、液体二酸化炭素（抽出槽：抽出温度 15°C 、圧力 70 Kg/cm^2 、二酸化炭素供給量 5 ml/min ）を供給しながら 30 分間初期抽出を行った。次に圧力と温度を上げた亜臨界状態の二酸化炭素（抽出槽：抽出温度 25°C 、圧力 150 Kg/cm^2 、二酸化炭素供給量 5 ml/min ）を供給しながら初期抽出と同じく 30 分間中期抽出を行った。さらに圧力と温度を上げた超臨界状態の二酸化炭素（抽出槽：抽出温度 40°C 、圧力 200 Kg/cm^2 、二酸化炭素供給量 5 ml/min ）を供給しながら同じく 30 分間後期抽出を行った。上記の三段階による抽出操作により樹脂に吸着されていたコーヒーアロマは全て抽出・分離され、分離槽に捕集された（香気濃縮物収量 0.6 g 、収率 0.06% ）。得られたコーヒーアロマ濃縮物は、先立ちにナチュラルなモカコーヒー特有の非常に強い香気を有し、やがてコーヒー特有のロースト臭が立ち上がってくる、モカコーヒーを入れたときそのまが再現されている。

40 【0013】実施例2

紅茶葉（ダーズリン） 200 g に 90°C の熱水 12 kg を加えて、 3 分間抽出後、固・液分離して紅茶抽出液 11 kg を得た。この紅茶抽出液を多孔性重合樹脂XAD-4（ローム・ハス社製） 60 ml を充填したカラムに、 $SV=50$ の流量で通液し、呈味成分と香気成分を樹脂に吸着させた。通液終了後 600 ml の水で吸着樹脂を洗浄し、さらに窒素ガスを通じて水切りをおこなった。次いで吸着樹脂を高圧二酸化炭素抽出槽に移し、液体二酸化炭素（抽出槽：抽出温度 20°C 、圧力 75 Kg/cm^2 、二酸化炭素供給量 15 ml/min ）を供給

しながら30分間初期抽出を行った。次に圧力と温度を上げた超臨界状態の二酸化炭素（抽出槽：抽出温度40℃、圧力150Kg/cm²、二酸化炭素供給量15ml/min）を供給しながら30分間中期抽出を行った。さらに圧力と温度を上げた超臨界状態の二酸化炭素（抽出槽：抽出温度60℃、圧力300Kg/cm²、二酸化炭素供給量15ml/min）を供給しながら30分間後期抽出を行った。上記の三段階による抽出操作により樹脂に吸着されていた紅茶香気が抽出・分離され、分離槽に捕集された（香気濃縮物収量0.5g、収率0.5%）。得られた紅茶アロマ濃縮物は、ダージリン特有の非常に強い抽出したての優れた香気を有していた。

【0014】実施例3

鏝節500gに70%エタノール3,000gを加え、60℃にて約1時間攪拌抽出後、25℃まで冷却し遠心分離器にて固液分離した後、濾紙濾過を行って抽出液2,500gを得た。ついで水20kgを加えて希釈し、アルコール含量約8%の希釈液22.5kgを得た。この鏝節アロマ含有希釈液を多孔性重合樹脂HP-20（三菱化学製）100mlを充填したカラムにSV=20の流量で通液させ、香気成分を樹脂に吸着させ *

*た。通液後1,000mlの水で樹脂を洗浄し、更に窒素ガスを通して水切りを行った。次いで、この鏝節アロマ吸着樹脂を高圧二酸化炭素抽出槽に移し、亜臨界状態の二酸化炭素（抽出槽：抽出温度20℃、圧力100Kg/cm²、二酸化炭素供給量10ml/min）を供給しながら40分間初期抽出を行った。次に圧力と温度を上げた超臨界状態の二酸化炭素（抽出槽：抽出温度40℃、圧力250Kg/cm²、二酸化炭素供給量10ml/min）を供給しながら40分間後期抽出を行った。上記二段抽出操作により鏝節アロマは抽出・分離され、分離槽に捕集された（香気濃縮物収量0.5g、収率0.1%）。得られた鏝節アロマ濃縮物は、鏝節特有の燻煙感とうまみ感を有した優れた香気であった。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、天然香気成分の加水分解、脱水などの不都合な副反応等により生ずる天然物中に存在する香気成分の変化を伴うことなく、且つまた天然香気成分の優れた且つ好ましい香気バランスを保ったまま、天然香気成分含有水性溶液から該香気成分を工業的に有利に且つ選択的に分離濃縮して香気濃縮物を製造することができる香気濃縮物の製造法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 佐賀 勉

神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内